



**LITIUMIN EROTTAMINEN IONINVAIHDOLLA SUOLA-ALTAISTA JA
KIERRÄTYSAKKIJÄTTEESTÄ KÄYTTÄEN EPÄORGAANISIA
ADSORBENTTEJA**

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2022

Matias Kari

Tarkastaja: Dosentti, Tutkijaopettaja Sami Virolainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikka

Matias Kari

Litiumin erottaminen ioninvaihdolla suola-altaista ja kierrätysakkujätteestä käyttäen epäorgaanisia adsorbentteja

Kemiantekniikan kandidaatintyö

33 sivua, 8 kuvaa, 5 taulukkoa

Tarkastaja: Dosentti, Tutkijaopettaja Sami Virolainen

Avainsanat: litium, ioninvaihto, hydrometallurgia, adsorbentti, ioniseula, zeoliitti

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on keskittyä litiumin erottamiseen ioninvaihdolla suola-altaista käyttäen epäorgaanisia adsorbentteja ja siihen, mitkä asiat vaikuttavat niiden litiumselektiivisyyteen. Litiumin talteenotto kierrätysakkujätteestä on saanut tutkimuksissa melko vähän huomiota, minkä takia työssä myös tutkitaan hieman mahdollisuutta erottaa litiumia kierrätysakkujätteestä epäorgaanisilla adsorbenteilla.

Epäorgaanisten adsorbenttien, kuten ioniseulojen ja zeoliittien toiminta perustuu ioninvaihtoon. Adsorbenttien tutkimisen lisäämisellä litiumin saatavuus voidaan turvata tulevaisuudessa ja litiumakut pystytään kierrättämään ympäristöystävällisesti.

Kandidaatintyö on kirjoitettu kokonaan kirjallisuuskatsauksena. Työssä todettiin, että epäorgaanisista adsorbenteista ioniseulat ovat erinomainen vaihtoehto verrattuna zeoliitteihin tai orgaanisiin ioninvaihtohartseihin niiden erinomaisen litiumselektiivisyyden vuoksi. Työn perusteella on myös mahdollista erottaa litiumia kierrätysakkujätteestä ioniseuloilla. Orgaaniset ioninvaihtohartsit eivät kykene yhtä hyvin litiumin talteenottoon erilaisten funktionaalisten ryhmien vuoksi. Ioniseuloilla litiumkapasiteetti voi olla jopa 30-kertainen hartseihin nähden ja varsinkin modifioidut ioniseulat toimivat työn perusteella erinomaisesti suola-altaissa. Ioniseulojen kaupallistamisella voitaisiin vaikuttaa merkittävästi litiumakkujen saatavuuspulaan ja litiumin erottamiseen kierrätysakkujätteestä.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

1	Johdanto.....	4
2	Litiumin saatavuus ja käyttökohteet.....	5
2.1	Litium ja sen liuoskemia.....	5
2.2	Litiumin saatavuus.....	6
2.3	Litiumioniakut.....	8
2.3.1	Litiumioniakkujen kierrätettävyys.....	9
2.3.2	Litiumioniakkujen tulevaisuus.....	10
3	Litiumin hydrometallurgiset talteenottomenetelmät.....	11
3.1	Orgaaniset ioninvaihtohartsit.....	11
3.2	Ioninvaihtoprosessi epäorgaanisilla adsorbenteilla.....	12
3.2.1	Litiumin talteenotto suola-altaista ioniseuloilla.....	12
3.2.2	Litiumin talteenotto suola-altaista zeoliiteilla.....	16
3.3	Litiumin erotus kierrätysakkujätteestä epäorgaanisilla adsorbenteilla.....	20
3.4	Muita litiumin erotusmenetelmiä.....	22
4	Modifioitujen litiumadsorbenttien käyttö suola-altaissa.....	23
4.1	Ioniseulojen modifiointi.....	23
4.2	Zeoliittien modifiointi.....	25
5	Johtopäätökset.....	27
	Lähteet.....	28

1 Johdanto

Lähes jokainen meistä käyttää litiumpohjaisia akkuja hyödyntäviä laitteita jokapäiväisessä elämässään. Litium on tänä päivänä muodostunut erittäin tärkeäksi raaka-aineeksi erityisesti sähköautojen lisääntyessä ja mobiililaitteiden kehittyessä. Litium on akkuteollisuudessa tärkeä raaka-aine, ja litiumioniakkuja on käytetty elektroniikassa muun muassa niiden pitkän eliniän vuoksi jo 90-luvulta lähtien (An, 2019).

Litiumin kasvaneen kysynnän vuoksi sen saatavuutta ja talteenottoa on nykyään erittäin tärkeää tutkia. Litiumia esiintyy maaperässä mineraaleina, mutta sen talteenotto tapahtuu pääosin maapallon suola-altaista kuten järivistä, joissa sitä esiintyy käytännössä loputtomasti. (Li et al., 2021). Xun et al. (2021) tutkimuksen mukaan noin 62 % maailman litiumlähteistä ovat suolavedessä, ja maaperän malmeista litiumia saadaan noin 38 %. Litiumin erotus vedestä on myös kustannustehokkaampaa ja helpompaa verrattuna sen erottamiseen mineraaleista (Samadiy & Deng, 2021).

Litiumin erotustekniikoita on tutkittu melko paljon, ja varsinkin neste-nesteuutto ja saostaminen on antanut erotusprosessissa hyviä tuloksia ioninvaihdon lisäksi. Yksi vaihtoehto litiumin talteenottoon ovat epäorgaaniset adsorbentit. Useilla epäorgaanisilla adsorbenteilla on korkea adsorptiokapasiteetti, ja niitä pystytään käyttämään uudestaan. Epäorgaaniset adsorbentit mahdollistavat myös esimerkiksi litiumin talteenoton vahingoittamatta ympäristöä.

Kandidaatintyössäni selvitetään sitä, miten litiumia voidaan erottaa suola-altaista epäorgaanisten adsorbenttien avulla. Työssä tutkitaan, mitkä asiat vaikuttavat litiumin selektiivisyyteen erotusprosessissa ja pohditaan minkälainen epäorgaaninen adsorbentti olisi paras ioninvaihdossa. Työssä vertaillaan myös muita keinoja litiumin erottamista varten. Kiinnostava näkökulma on myös litiumin erottaminen akkujätteestä ioninvaihdolla, missä jotkin epäorgaaniset adsorbentit ovat antaneet lupaavia tuloksia, minkä vuoksi työssä pohditaan myös mahdollisuutta erottaa litiumia akkujätteestä.

2 Litiumin saatavuus ja käyttökohteet

Tässä kappaleessa käsitellään litiumia alkuaineena sekä sen käyttäytymistä liuoksissa, sen käyttökohteita, kierrätystä ja litiumakkujen tulevaisuudennäkymiä.

2.1 Litium ja sen liuoskemia

Litium on yksiarvoinen alkalimetalli, mikä tarkoittaa, että litiumin uloimmalla elektronikuorella on yksi elektroni. Kyseinen alkuaine on erittäin reaktiivinen, koska se luovuttaa ainoan ulkoelektroninsa helposti. Litiumilla on erittäin tärkeä rooli elektroniikassa, sillä sitä käytetään litiumioniakuissa, mikä tekeekin alkuaineesta erittäin arvokkaan.

Litium esiintyy liuoksissa yksiarvoisena Li^+ -kationina. Litiumsuolan liuetessa veteen tapahtuu hydrataatioreaktio, ja litiumin tapauksessa reaktio on melko voimakas positiivisen varauksen vuoksi (Yang et al., 2011). Liuoksessa olevien ionien ominaisuudet ovat ioninvaihtoprosessin kannalta tärkeitä, sillä ionien hydrataatiosäde eli ionien etäisyys vesimolekyyleihin vaikuttaa suuresti ionien selektiivisyyksiin (Tian et al., 2021). Taulukossa 1 on esitetty alkalimetallien hydrataatiosäteet.

Taulukko 1: Alkalimetallien hydrataatiosäteet (Muokaten Luo et al., 2019)

Cs^+ [Å]	Rb^+ [Å]	K^+ [Å]	Na^+ [Å]	Li^+ [Å]
2,28	2,28	2,32	2,76	3,40

Taulukon 1 alkalimetallien hydrataatiosäteistä nähdään, että litiumilla säde on suurin. Ilmiöön liittyen esimerkkinä on ioninvaihtoselektiivisyysarja $\text{Cs}^+ \geq \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, jonka järjestys pätee käänteisesti samojen ionien hydrataatiosäteisiin (Helfferich, 1995), eli hydrataatiosäteellä on selvä yhteys ioniselektiivisyyksiin hydrometallurgiassa ja pienemmällä hydrataatiosäteellä omaavalla ionilla on parempi selektiivisyys ioninvaihdossa.

2.2 Litiumin saatavuus

Suola-altaat, kuten suola- ja maalämpöjärvet sekä valtameret sisältävät litiumia (Wang et al. 2022). Tärkeimmät sekä suurimmat suola-altaat löytyvät Chilestä, Argentiinasta sekä Boliviasta. Chilen suola-altaissa litiumin määrä on yhteensä noin 6,3 Mt. Bolivian vastaavat määrät ovat ennusteen mukaan jopa 10,2 Mt ja Argentiinassa 4,3 Mt. (Kesler et al., 2012). Taulukossa 2 on esitetty litiumin pitoisuuksia maailman suurimmissa suola-altaissa, ja Kuvassa 1 on esitetty litiumlähteet kartalla.

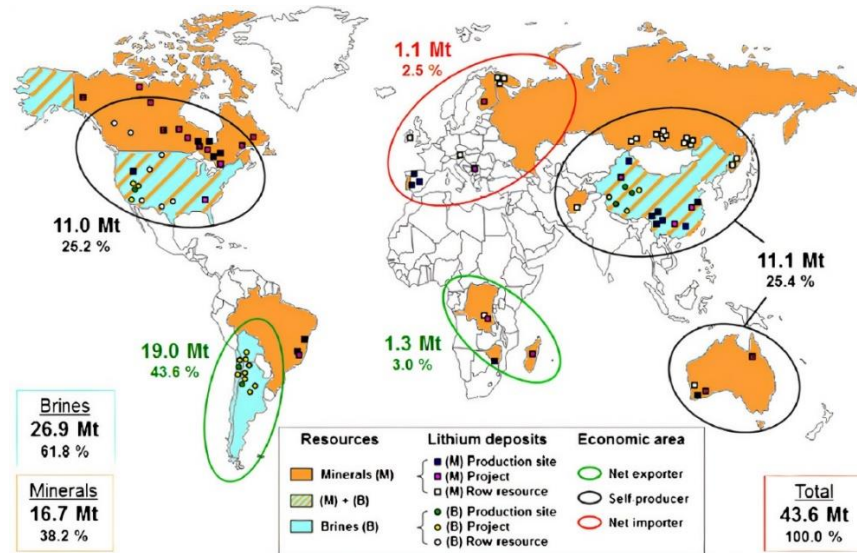
Suola-altaat sisältävät myös suuria määriä Mg^{2+} -, Ca^{2+} - sekä K^+ -ioneja, jotka tekevät litiumin erotusprosessista hankalampaa. Varsinkin magnesiumilla ja litiumilla on samanlainen ionihydrataatiosäde, mikä häiritsee erotusprosessia. Tämän vuoksi on tärkeää tarkastella suola-aitaiden Mg^{2+}/Li^+ -suhdetta, jonka ollessa pieni litiumin erotus on huomattavasti helpompaa. (Xu et al., 2020). Toisaalta magnesium voitaisiin myös erottaa ensin, jolloin jäljelle jäänyt litium olisi helpompi poistaa liuksesta.

Taulukko 2: Litiumin esiintyvyys massaosuuksina merkittävimmissä sijainneissa (Muokaten Xu et al., 2020)

Sijainti	Li ⁺ [m-%]	Mg ²⁺ [m-%]	Mg ²⁺ /Li ⁺
Salar de Atacama, Chile	0,157	0,965	6,15
Hombre Muerto, Argentiina	0,068-0,121	0,018-0,14	~1,16
Salar de Uyuni, Bolivia	0,0321	0,65	20,25
Clayton Valley, USA	0,0163	0,019	1,17
Bonneville, USA	0,0057	0,4	70,18
Kuollutmeri, Israel	0,0012	3,09	2575
Zabuye, Kiina	0,0489	0,0026	0,053

Kun tarkastellaan Taulukossa 2 näkyvää litiumin erotusprosessin kannalta tärkeää Mg-Li-suhdetta, huomataan että Salar de Uyunissa suhdeluku on melko suuri. Kuitenkin tämän järven litiumin määrä, 5,4 Mt on yksi maailman isoimmista (An et al., 2012). Salar de Uyunin tapauksessa onkin tärkeää poistaa magnesium ensin, jotta litium saadaan erotettua

tehokkaasti, tai sitten tarvittaisiin erittäin selektiivinen erotusmateriaali. Suhdeluvuista päätellen erityisesti Hombre Muerto- ja Zabuye-järvistä litiumin erotus olisi helpointa.



Kuva 1. Litiumin esiintyvyys maailman suolajärvissä ja mineraaleissa (Xu et al., 2016)

Kuvasta 1 nähdään, että tosiaankin suurin osa litiumista löytyy suola-altaista – 61,8 % litiumista on niissä ja sen määrä on jopa 26,9 Mt. Kuten aikaisemmin mainittu, pelkästään Chilen litiumin määrä näistä lähteistä oli 6,3 Mt eli noin 23 % koko maailman suola-altaista.

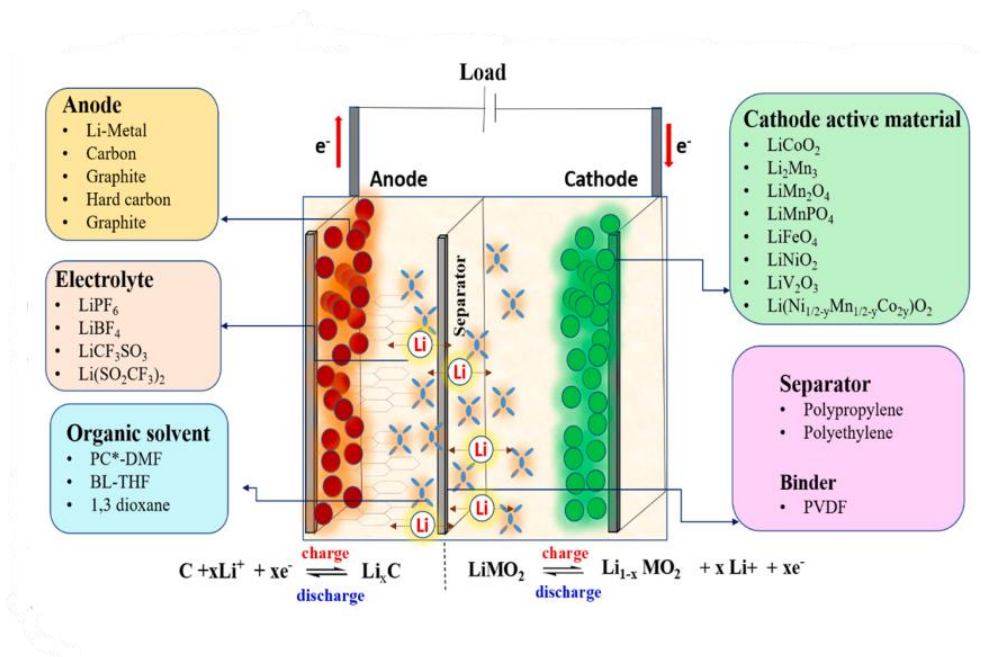
Useimmiten litium otetaan suola-altaista talteen litiumkarbonaattina (Li_2CO_3) haihdutusprosessin avulla. Tämä auringon valoa hyödyntävä prosessi kestää kuitenkin yli vuoden (Chitrakar et al., 2014), joten tämä ei kuulosta ajan suhteen kovin tehokkaalta erotusvaihtoehdolta. Haihdutusprosessin alussa suola-altaasta pumpataan vettä erillisiin haihdutusaltaisiin, ja allas voidaan mitoittaa liuoksen haihtumisnopeuden avulla (Vikström et al., 2013). Parhaat haihdutustulokset saavutetaan muun muassa voimakkaalla auringonvalolla ja alhaisessa ilmankosteudessa, ja Salar de Atacama-järven sijainti on erittäin otollinen litiumin talteenotolle (Peiró et al., 2013).

Litiumia esiintyy myös maaperässä mineraaleina, mutta niiden osuus on pienempi verrattuna suola-altaisiin. Erityisesti graniittipegmatiitit, kuten spodumeeni ja ambygloniitti ovat litiumin talteenoton kannalta tärkeitä mineraaleja (Kesler et al., 2012). Kuvasta 1 nähdään, että litiumia saadaan maaperän mineraaleista kuitenkin 38,2 %, eli tämäkin vaihtoehto on

hyvinkin varteenotettava. Suomenkin maaperässä on merkittäviä litiumesiintymiä spodumeenimineraaleina, ja 12 Mt:n spodumeenivarantojen on arvioitu olevan Euroopan suurimmat (Keliber, 2022a). Suomalaisella kaivos- ja akkukemikaaliyhtiöllä Keliberillä on käynnissä litiumhanke, ja yrityksen tavoitteena on saada litiumhydroksidituotanto 15 000 tonniin vuodessa (Keliber, 2022b). Euroopan suurimpana litiumvarastona Suomella on siis erinomainen mahdollisuus menestyä litiumakkumarkkinoilla suuren litiumin kysynnän vuoksi.

2.3 Litiumioniakut

Litiumioniakut koostuvat yleisesti litiumpohjaisesta katodista, anodista, niiden välissä olevasta erottimesta ja elektrolyytistä. Kuori on yleensä ruostumatonta- tai nikkelpäällysteistä terästä. Anodi on usein grafiittia, joka on pinnoitettu alumiinilla ja kuparilla. Tämän lisäksi anodin pinnalla on usein polyvinyylideenifluoridia (PVDF). (Ma et al., 2018). Katodin aktiiviset materiaalit ovat litiummetallioksideja, kuten litiumkobolttioksideja (LiCoO_2) tai litiumnikkelioksideja (LiNiO_2), josta litiumkobolttioksidia käytetään todella laajasti mobiililaitteissa. Kaupallisten katodien koostumus voi olla esimerkiksi noin 90 % litiumkobolttioksidia, 8 % johtavaa ainetta ja loput PVDF-pinnoitetta, joka on katodin ympärillä. Elektrolyytti siirtää litiumionin varausta katodin ja anodin välillä ja tämä mahdollistaa akun toiminnan. Yleisimpänä elektrolyytinä käytetään orgaanista liuotinta, johon litiumsuola, esimerkiksi litiumheksafluorofosfaatti (LiPF_6) on liuennut. Akuissa käytettävä erotin erottaa katodin ja anodin, mikä estää oikosulun tapahtumisen. Erottimen suorituskyky määrittää akun rakenteen ja sisäisen vastuksen, mitkä vaikuttavat kapasiteettiin, elinikään ja käyttöturvallisuuteen. (An, 2019). Kuvassa 2 on esitetty litiumioniakun rakenne, jossa nähdään akun toimintaperiaate, kun elektrolyytti siirtää litiumvarausta katodin ja anodin välillä.



Kuva 2. Litiumioniakun rakenne ja toimintaperiaate (Raj et al., 2022)

2.3.1 Litiumioniakkujen kierrätettävyys

Litiumioniakkujen kierrättäminen on erittäin tärkeää seuraavista syistä (Chagnes & Pospiech, 2013):

1. Akkumetallien saatavuudessa on pulaa, joten ne ovat tärkeää saada talteen.
2. Tutkimusten perusteella säädettyjen lakien mukaan litiumioniakut pitää kierrättää niiden vaarallisuuden vuoksi.

Yaon et al. (2018) tutkimuksen mukaan tyypilliset litiumakut sisältävät painoprosentteina noin 5-20 % kobolttia, 15 % orgaanisia aineita, 7 % muovia, 5-7 % litiumia ja 5-7 % nikkeliä, eivätkä litiumioniakkujen sisältämät raskasmetallit saisi joutua heitetyksi luontoon. Vääränlainen käytettyjen akkujen hävittämistapa aiheuttaa tutkimuksen mukaan vakavia maaperän saastumisia, sekä pohjaveden kontaminaatioita.

Litiumioniakkujen kierrätys alkaa akun varauksen sekä rakenteen purkamisella. Jotta akkujäte voidaan kierrättää, se pitää esikäsitellä. (Virolainen et al., 2021). Tämä tapahtuu

liuottamalla aktiiviset katodimateriaalit väkevään orgaaniseen tai epäorgaaniseen happoon, yleisimmin rikkihappoon. Tätä ennen litiumioniakun katodin sisältämä alumiini voidaan esimerkiksi liuottaa kuitenkin emäkseen, jotta akun alumiinifolio ja aktiivinen katodi saadaan erotettua toisistaan. (Ningtyas et al., 2021). Muita menetelmiä katodimateriaalien ja alumiinin erottamiseen on esimerkiksi katodin ja alumiinifolion yhdistävän PVDF-sideaineen liuottaminen orgaanisilla liuottimilla (Wang et al., 2021), minkä jälkeen katodin sisältämiä metalleja on mahdollista ottaa talteen hydrometallurgisesti.

2.3.2 Litiumioniakkujen tulevaisuus

Xiao et al. (2020) toteavat tutkimuksessaan, että litiumakkuteollisuus tulee kohtaamaan suuria haasteita koboltin ja litiumin saatavuuspulan takia. Akkuteollisuus on noussut niin suureksi, että akkumetallit ovat olleet suuressa kysynnässä. Myös Yao et al. (2018) kirjoittivat tutkimuksessaan, kuinka akkujen tuotanto vuonna 2005 oli koko maailmassa 2,05 miljardia kappaletta, ja vain seitsemän vuotta myöhemmin määrä oli 5,86 miljardia. Pelkästään Kiinassa vuonna 2016 litiumakkujen tuotannon suuruus oli 7,84 miljardia. Yaon et al. (2018) tutkimuksen ennusteen mukaan akkujen tuotanto tulee kasvamaan myös tulevina vuosina. Vastaavasti Larouchen et al. (2020) mukaan vuonna 2017 litiumakkuja myytiin arviolta 670 000 tonnia. Ennusteesta voitaisiin päätellä, että teknologia tulee kehittymään samassa tahdissa, ja varsinkin sähköautojen kehityksessä voitaisiin nähdä suuria edistyksiä tulevaisuudessa. Myös aikaisemmin mainitun Keliberin litiumhankkeen myötä tullaan varmasti näkemään suurta edistystä litiumin saatavuudessa.

Ennusteiden perusteella litiumin erotustekniikan tutkimusta pitäisi jatkaa, jotta litiumin saatavuus voitaisiin varmistaa tulevaisuudessakin. Erityisesti akkujätteiden tutkimusta pitäisi lisätä, jotta akut osattaisiin kierrättää oikein ja ympäristön hyvinvointi voitaisiin varmistaa.

3 Litiumin hydrometallurgiset talteenottomenetelmät

Tässä kappaleessa käsitellään litiumin talteenottoa orgaanisten ioninvaihtohartsien ja epäorgaanisten adsorbenttien avulla suola-altaista sekä tutkitaan miten epäorgaanisten adsorbenttien suorituskykyä voitaisiin parantaa. Kappaleessa tutkitaan myös mahdollisuutta erottaa litiumia kierrätysakkujätteestä epäorgaanisilla adsorbenteilla. Kappaleessa käydään läpi myös muita litiumin erotusmenetelmiä.

3.1 Orgaaniset ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartseja käytetään useimmiten vedenpuhdistuksessa, metallien talteenotossa ja niitä voidaan käyttää myös reaktioiden katalyytteinä (Barbaro & Liguori, 2009). Ioninvaihtohartsit ovat liukenemattomia polymeerejä prosessin aikana käytettävissä liuoksissa niiden rakenteensa vuoksi. Niiden liukenemattomuus on saavutettu silloittamalla polystyreeni-divinyylibentseeni-polymeeriketjut ioninvaihtohartsien rakenteessa. Ioninvaihtohartsit ovat siis kiinteitä polymeerejä, jotka voivat toimia kationin tai anionin vaihtimina. (Heinonen, 2013). Kationinvaihtimet voivat toimia sekä vahvoissa että heikoissa happoliuoksissa. Anioninvaihtimet toimivat puolestaan sekä vahvoissa että heikoissa emäsluoksissa. (Barbaro & Liguori, 2009).

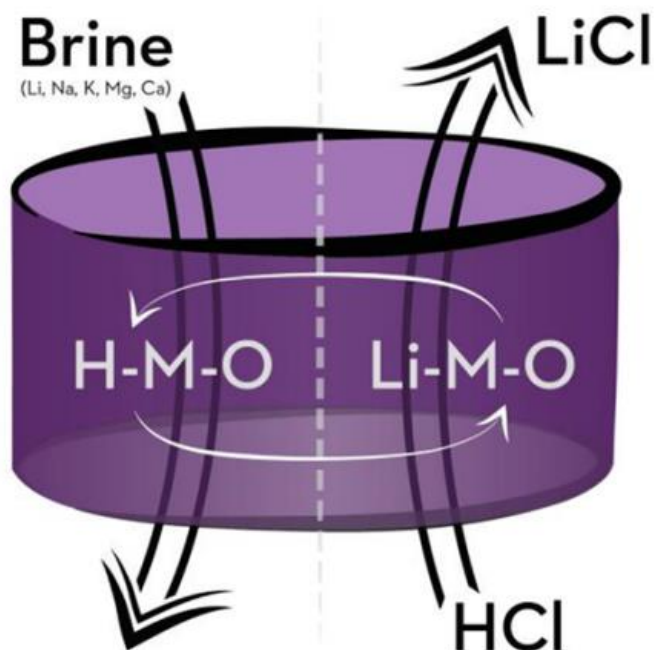
Orgaanisia ioninvaihtohartseja käytetään ioninvaihtoon veden käsittelyssä, lääketeollisuudessa ja muilla teollisuuden aloilla. Orgaaniset hartsit eivät ole kuitenkaan litiumin talteenottoon parhain mahdollinen menetelmä, sillä niillä on merkittävän alhainen selektiivisyys litiumionia kohtaan. (Snydacker et al., 2018). Wonin et al. (2016) mukaan ioninvaihtohartsien ioniselektiivisyydet selitetään polymeeriketjujen funktionaalisilla ryhmillä, hartsin kationityypillä ja huokoskoolla. Esimerkiksi Helfferichin (1995) mukaan ioninvaihtohartsien funktionaaliset ryhmät suosivat vastaioneja muun muassa niiden korkean varauksen perusteella, joten voidaan päätellä funktionaalisten ryhmien suosivan moniarvoisempia ioneja kuin Li^+ , sekä mitä pienempi hydrataatiosäde ionilla on, sitä parempi selektiivisyys sillä on ioninvaihtoprosessissa. Paremmat litiumin adsorptiomäärät saavutetaan epäorgaanisilla adsorbenteilla (Snydacker et al., 2018).

3.2 Ioninvaihtoprosessi epäorgaanisilla adsorbenteilla

Epäorgaaniset ioninvaihtimet ovat erittäin mielenkiintoinen vaihtoehto orgaanisille ioninvaihtohartseille. Orgaanisten hartsien käytössä voi ilmetä ongelmia, kuten niiden valmistuksen monimutkaisuus ja korkea hinta. Epäorgaanisten adsorbenttien käyttö on puolestaan paljon halvempaa, sekä ne ovat stabiilimpia ioninvaihtohartseihin nähden. Epäorgaaniset adsorbentit, kuten ioniseulat ovat osoittaneet tutkimuksissa suurta selektiivisyyttä litiumille sekä erityisen hyvää uusiutumiskykyä. (Orooji et al., 2022). Näiden huomioiden perusteella epäorgaanisten adsorbenttien käyttöä litiumin erotusprosesseissa tulisi tutkia jatkuvasti enemmän.

3.2.1 Litiumin talteenotto suola-altaista ioniseuloilla

Litiumadsorbentit ovat olleet suuresti tutkijoiden mielenkiinnon kohteena. Ioniseulat ovat erinomaisia adsorbenteja ja niillä on myös ominaisuuksia toimia ioninvaihtomekanismilla. Erityisesti H_2TiO_3 sekä $\lambda\text{-MnO}_2$ ovat olleet lupaavia litiumadsorbenteja monissa tutkimuksissa. Marthin et al. (2021) mukaan näiden adsorbenttien ioninvaihtokyky perustuu niiden yksinkertaiseen vety- ja litiumionien vaihtoon, eivätkä kemialliset sidokset katkea tämän prosessin aikana. Ioniseulat pystyvät prosessin jälkeen regeneroitumaan, eli niitä voidaan käyttää uudestaan litiumin erotusprosessissa (Xu et al., 2016). Uusiutumiskyky ei kuitenkaan ole ikuinen, sillä seulojen adsorptiokyky heikkenee noin viiden käyttökerran jälkeen (Xu et al., 2019). Kuvassa 3 on esitetty litiumadsorbenttien toimintaperiaate.



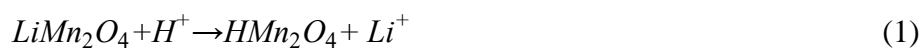
Kuva 3. Litiumin adsorptioprosessi suola-altaasta sekä seulan uusiutuminen (Snydacker et al., 2018)

Kuvassa 3 nähdään, kuinka selektiivinen ioniseula on Li^+ -ionia kohtaan, sillä kuvassa seula suosii litiumionia eikä muita kuvassa näkyviä ioneja. Kuvassa olevassa adsorptiovaiheessa tapahtuu litiumionien ja protonien välinen ioninvaihto ja regeneroinnissa prosessi toimii toisinpäin.

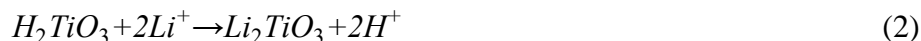
Litiumioniseulat voidaan yleisesti jakaa kahteen eri luokkaan niiden kemiallisen rakenteen mukaan (Xu et al., 2016).

1. Litiummangaanioksidit (LMO)
2. Litiumtitaanioksidit (LTO)

Oroojin et al. (2022) tutkimuksen mukaan ioninvaihtoprosessi tapahtuu mangaanioksidioniseuloissa seuraavan yhtälön (1) mukaisesti Li^+ - ja H^+ -ionien välillä:



sekä titaanioksidi-ioniseuloissa seuraavan yhtälön (2) mukaisesti:



Kun litium on adsorboitunut suola-altaasta ioniseulaan, se saadaan talteen upottamalla seula suolahappoon. Tällöin materiaalin Li^+ - H^+ ioninvaihto yhtälöiden (1) ja/tai (2) mukaisesti tuottaa litiumkloridia liuokseen. Prosessin jälkeen liuoksesta voidaan Kuvan 3 mukaisesti saostaa litiumkloridi, tai vaihtoehtoisesti lisätä liuokseen natriumkarbonaattia. Reaktiosta muodostuu litiumkarbonaattia, joka voidaan saostaa pois liuoksesta. (Snydacker et al., 2018).

Litium ei adsorboidu ikinä teoreettisen kapasiteetin mukaisesti, sillä vedyllä sitoutuneilla OH-ryhmillä on pieni aktiivisuus adsorbentin rakenteen stabilisoinnissa (Marthi et al., 2021). Ilmiöön voi myös vaikuttaa se, ettei käytetyllä ioniseulalla ole riittävästi pinta-alaa litiumin adsorptiolle tai ioniseulan valmistukseen käytetty hehkutus on aiheuttanut partikkelien keräytymisen seulan pinnalle, mikä hankaloittaa litiumin adsorptiota (Wang et al., 2019). Litiumin teoreettista adsorptiokapasiteettia voidaan tutkia tasapainotilassa seuraavan yhtälön (3) avulla (Ma et al., 2017):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (3)$$

jossa Q_e on teoreettinen adsorptiokapasiteetti [mg/g], C_0 ja C_e ovat Li^+ -ionien alku- ja tasapainotilan konsentraatiot [mg/L], V on liuoksen tilavuus [L] ja m on adsorbentin massa [g].

Xu et al. (2018) mukaan LMO-seulat ovat suosituimpia litiumselektiivisiä adsorbentteja niiden korkean adsorptiokapasiteetin vuoksi, ja näistä ominaisuuksista keskustellaan myöhemmin yksityiskohtaisemmin. Litiumin pienen ionisäteen ansiosta alkuaine on erittäin selektiivinen kiderakenteisessa ioniseulassa, ja seulan uusiutumiskyky on erinomainen (Xu et al., 2020). Toisaalta adsorbentissa oleva mangaani voi aiheuttaa ympäristöongelmia, sillä se aiheuttaa saasteita vesistöissä. Titaaniyhdisteet sen sijaan eivät ole vedelle haitallisia, ja ne pystytään poistamaan vedestä helpommin kuin mangaaniyhdisteet. Näiden LTO-seulojen rakenteet ovat myös stabiilimpia. Vaikka LTO-seulojen ominaisuudet vaikuttavat ympäristön kannalta lupaavammilta adsorbenteilta, niiden sähköpotentiaali ei ole yhtä hyvä kuin LMO-seuloilla. (Xu et al., 2016). Litiummangaanioksideista johdetuilla ioniseuloilla on tutkittu olevan sitä parempi litiumselektiivisyys, mitä korkeampi pH ja lämpötila liuoksella on (Liu et al., 2015). Tutkituimmat seulat ovat näistä λ - MnO_2 , $\text{MnO}_2 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ ja $\text{MnO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Seulat ovat johdettu siis erilaisista litiummangaanioksidiprekursoreista, näiden tapauksessa LiMn_2O_4 :sta, $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$:sta sekä $\text{Li}_{1,67}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$:sta. Usein ioniseulat saadaan johdettua protonimuotoon näistä prekursoreista eli ”lähtöaineista” joko lämpö- tai happokäsittelyllä. Kyseisten seulojen teoreettisten litiumadsorptiokapasiteettien on laskettu olevan 39,9; 59,5 ja 72,8 mg/g. (Weng et al., 2020).

Titaanipohjaiset ioniseulat puolestaan ovat johdettu useimmiten litiumtitaanaatista (Li_2TiO_3) (Chitrakar et al., 2014). Litiumtitaanaatti on tuote anataasin (TiO_2) ja litiumkarbonaatin (Li_2CO_3) välisestä reaktiosta. Kun tästä lopputuotteesta uutetaan pois litium, saadaan valmis litiumille selektiivinen ioniseula H_2TiO_3 . (Marthi et al., 2021). Saman ioniseulan selektiivisyysarja oli Zhangin et al. (2010) tutkimuksessa $\text{Li} \gg \text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$. Selektiivisyysarjasta nähdään selvästi, että litium on hallitseva ioni adsorptioprosessissa.

Yksi merkittävä litiumille selektiivinen epäorgaaninen adsorbentti on spinellin muotoinen λ - MnO_2 , jolla on suuri adsorptiokyky hieman emäksisessä liuoksessa (Samadiy & Deng, 2021). Heidän tutkimuksensa mukaan tämä adsorbentti keräsi litiumia 10,6 mg/g 15 päivän aikana. Marthin et al. (2021) tutkimuksen mukaan H_2TiO_3 :n teoreettinen litiumin adsorbenttikapasiteetti on erittäin suuri, jopa 128 mg/g. Tutkimuksessa todellinen litiumin saanto jäi vain 42 mg/g. Vastaavasti λ - MnO_2 :lla teoreettinen kapasiteetti on noin 60 mg/g. Xu et al. (2020) tutkimuksessa Salar de Uyuni-järvestä H_2TiO_3 :lla kerätty litiumin pitoisuus oli noin 32,7 mg/g. Vertailun vuoksi orgaanisilla ioninvaihtohartseilla kapasiteetit ovat vain

noin 3-4 mg/g (Won et al., 2016). Tähän verrattuna epäorgaanisten adsorbenttien litiumkapasiteetit ovat erittäin suuria.

3.2.2 Litiumin talteenotto suola-altaista zeoliiteilla

Zeoliitit ovat luonnosta löytyviä alumiinisilikaattimineraaleja, joita voidaan myös syntetisoida. Synteettiset zeoliitit ovat hyödyllisiä katalyyttejä teollisuudessa, mutta myös niiden adsorptiokyvyn takia ne ovat herättäneet tutkijoissa suurta mielenkiintoa (Shahbazi et al., 2014). Myös zeoliittien on tutkittu kykenevän toimimaan epäorgaanisina kationinvaihtajina niiden alumiinin isomorfisen rakenteensa vuoksi, joka on tetraedrisessä muodostelmassa zeoliitin Si-Al-kehäyksen sisällä (Cejka et al., 2007). Zeoliitteja on tutkittu enemmän raskasmetallien erotuksessa, mutta tästä huolimatta tätä ominaisuutta ei ole voitu aina hyödyntää ympäristösaasteiden hallitsemiseen, sillä zeoliitit vaativat raskasmetallien erotuksessa happaman liuoksen ioninvaihtoon. (Ismail et al., 2010). Zeoliittien käyttö litiumin adsorptiomateriaaleina on ympäristöystävällinen, sillä zeoliitin rakenteessa olevat ja ioninvaihtoreaktioon osallistuvat kationit (esimerkiksi K^+ , Na^+ ja Mg^{2+}) eivät ole ympäristölle haitallisia (Kragović et al., 2013). Zeoliittien käyttö on nopeaa adsorptioprosessissa sekä edullinen vaihtoehto esimerkiksi orgaanisiin ioninvaihtohartseihin nähden (Wiśniewska et al., 2018).

Zeoliittien ioninvaihtokyky perustuu siis niiden negatiivisesti varautuneeseen huokoiseen runkorakenteeseen sekä liikkuviin kationeihin näissä huokosissa. Ioninvaihto tapahtuu siten, että mineraali suspendoidaan liuokseen, joka sisältää halutun kationin. (Weitkamp, 2000). Zeoliittien huokosissa liikkuvat kationit ovat siis ioninvaihdon mahdollistavat ionit (Inglezakis, 2005). Taulukossa 3 on esitetty luonnollisten sekä synteettisten zeoliittien selektiivisyysarvoja eli sitä, mitä ioneja zeoliitit suosivat ioninvaihdossa.

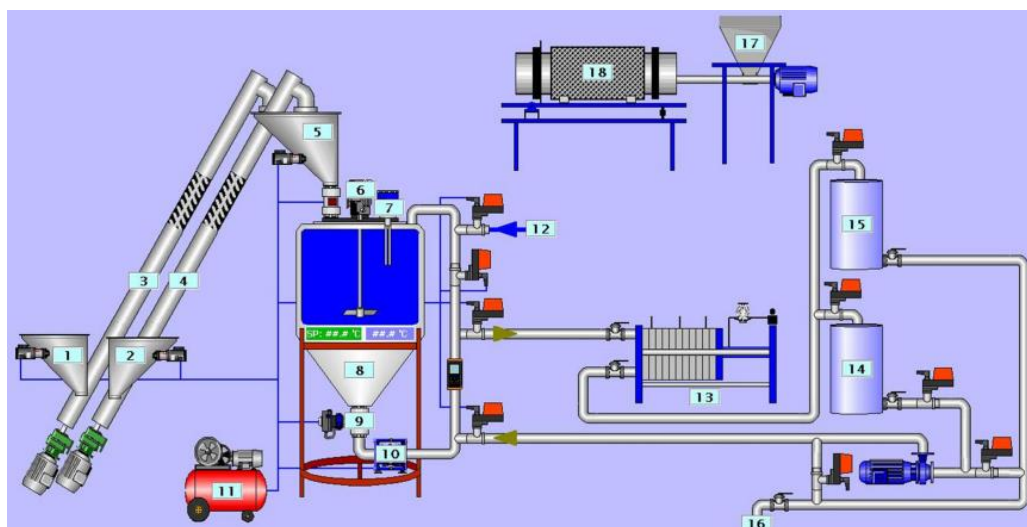
Taulukko 3: Esimerkkejä luonnollisten ja synteettisten zeoliittien eri ionien selektiivisyysjärjestyksistä (Muokaten Cejka et al., 2007)

Zeoliitin nimi	Eri ionien selektiivisyysjärjestyksiä
Analsiimi	$Ag \gg Na > Li > K$
Kabasiitti	$Tl > K > Ag > Rb > Na = Ba > Sr > Ca > Li$ $Cs > K > Na > Li$ $Cs > Rb > K > Na > Li$
Clinoptiloliitti	$Cs > K \geq Rb > Na > Li$ $Cs > Rb > K > NH_4 > Na > Li$
Edingtoniitti	$K > Li > Na > Cs$ (Suuret määrät) $Cs > K > Na > Li$ (Pienet määrät)
Erioniitti	$Rb > Cs \geq K > Ba > Sr > Ca > Na > Li$ $Cs > K > Na > Li$ $Ca > Rb > K > Na > Li$
Faujasiitti	$Ag > K > Na > Li$
Gismondini	$Cs \geq Rb \geq K \geq Na > Li$
ZK5	$Cs \geq Rb \geq K \geq Na > Li$
Zeoliitti A	$Ag > Tl > Na > K > NH_4 > Rb > Li > Cs$ $Na > K > Rb > Li > Cs$ $Ag > Ca > K > Na > NH_4 > Li$ $Ca > Na > Li > Mg$ $Sr > Cs > K > Zn > Li$
ZSM-5	$Cs > H_3O > NH_4 > K > Ag > Na > Li$ $Cs > Rb = NH_4 = H_3O > K > Na > Li$
Mordeniitti	$Cs > Ag > K > H > Na > Li$ $Cs > K \approx Rb > Na > Li$
Phillipsiitti	$Cs > Rb > K > Na > Li$

Taulukosta 3 nähdään, että litiumin selektiivisyys on jokaisella zeoliitilla merkittävän alhainen. Toisin kuin aikaisemmin mainittu, alkuaineen ei välttämättä tarvitse olla raskasmetalli, jotta zeoliitti on sille selektiivinen. Litium on pienin kationi Taulukon 3

ioneista, mutta käyttäytyy sitä isompana ionina esimerkiksi analsiimin selektiivisyysarjassa ($\text{Ag} \gg \text{Na} > \text{Li} > \text{K}$), koska se säilyttää osan sen hydrataatiokuorestaan ioninvaihtoprosessin aikana. (Cejka et al., 2007) Tämä nähdään myös esimerkiksi edingtoniitin tapauksessa suureen liuosmäärään suspendoitaessa, jolloin kyseisellä zeoliitilla on melko hyvä litiumin selektiivisyys.

Synteettisiä zeoliitteja voidaan valmistaa jättemateriaalien avulla, ja lentotuhka on usein käytetty materiaali. Esimerkiksi synteettinen Na-X-zeoliitti voidaan valmistaa 80°C lämpötilassa sekoittamalla 48 h ajan 10 kg lentotuhkaa 25 L:aan 3 M:sta NaOH:ia. (Wiśniewska et al., 2018). Kuvassa 4 on esitetty zeoliitin syntetisoinnin kaaviokuva.

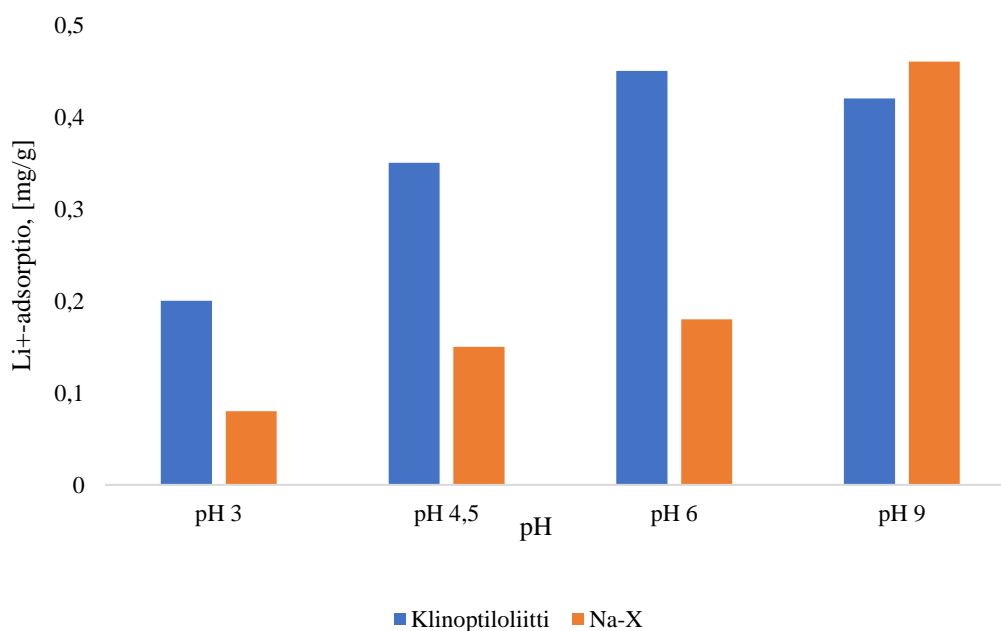


Kuva 4. Zeoliitin syntetisointi (Wdowin et al., 2014)

Kuvassa 4 on kaaviokuva zeoliittisynteesistä. Tankeissa (1) ja (2) ovat NaOH- ja tuhkasäiliövarastot, josta ruuvikuljettimet (3) ja (4) vievät lähtöaineet säiliöön (5), joka laskee aineet reaktoriin. Mekaaninen sekoitin (6) ja lämmitin (7) ylläpitävät reaktiota sekä reaktio-olosuhteita synteesin aikana, ja reaktion jälkeen lopputuote kulkeutuu reaktioastiaan (8). Muut prosessissa olevat komponentit ovat venttiili (9), pumppu (10), kompressori (11), vesisyöttö (12), hydraulinen puristin (13), NaOH- ja vesisäiliö (14) ja (15) ja jäteputki (16). Viimeinen prosessivaihe on zeoliitin hehkutus, joka tapahtuu kohdassa (18) syötön (17) kautta. (Wdowin et al., 2014).

Synteettisellä zeoliitti N:llä on tutkittu olevan melko hyvä litiumin selektiivisyys. Zeoliitin rakenteen pienen kierteisyyden vuoksi se kykenee erinomaisesti ioninvaihtoon. Zeoliitti N:n selektiivisyysarjan on huomattu olevan $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+}$. (Khosravi et al., 2019). Zeoliitti N:n adsorptiokapasiteetti NH_4^+ -ionille on 45-55 mg/g (Guida et al., 2020), ja litiumin ollessa selektiivisyysarjassa kolmantena voidaan päätellä, että kyseinen zeoliitti voisi olla erinomainen litiumin talteenotossa suolajärvistä.

Adsorptioprosessiin vaikuttaa suuresti pH, sillä sen noston on tutkittu vaikuttavan positiivisesti halutun kationin talteenottoon, sillä emäksisessä liuoksessa zeoliitin pinnan varauksen on huomattu muuttuvan negatiivisemmaksi (Wiśniewska et al., 2018). Wiśniewska et al. (2018) tutkivat suoloja sisältävässä maalämpöjärvessä luonnollista klinoptiloliittia sekä syntetisoitua Na-X:aa sekä niiden litiumin adsorptiokykyä. Kuvassa 5 on esitelty tutkimuksen tulokset eri pH-arvoissa.



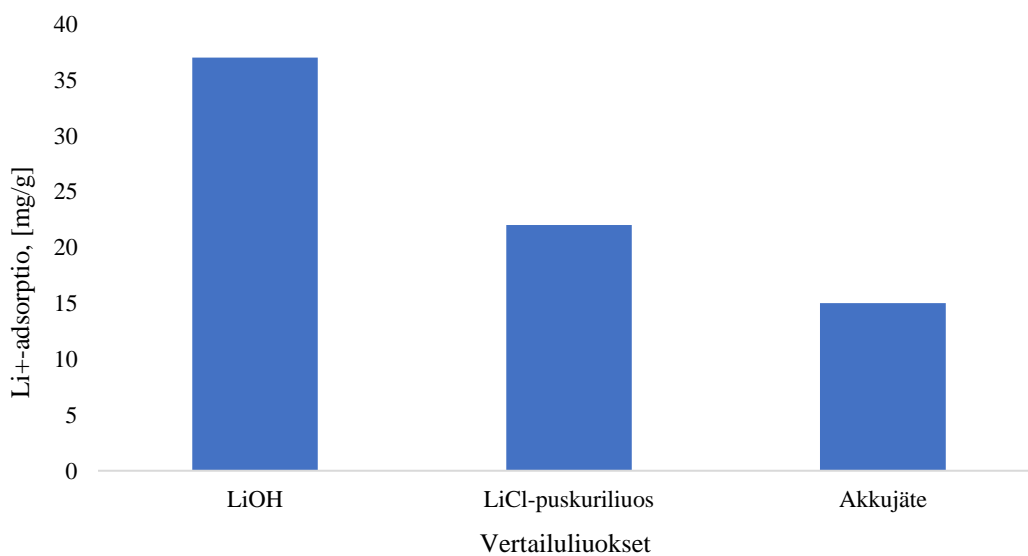
Kuva 5. Zeoliittien Li^+ -adsorptiot eri pH-arvoissa (Muokaten Wiśniewska et al., 2018)

Kuvassa 5 nähdään adsorptiossa erittäin suuri nousu Na-X:n kohdalla pH:n ollessa 9. pH:n kasvaessa Na-X:n pinnalla olevien negatiivisesti varautuneiden ryhmien pitoisuudet nousevat, ja tämä mahdollistaa positiivisten Li^+ -ionien tehokkaamman adsorption zeoliitin

pinnalla. Tutkimuksessa huomattiin, että myös zeoliittien Si-Al-kehäksen rakenne määrää sen, kuinka hyvin ne pystyvät toimimaan adsorbentteina. (Wiśniewska et al., 2018).

3.3 Litiumin erotus kierrätysakkujätteestä epäorgaanisilla adsorbenteilla

Litiumioniseulojen on tutkittu toimivan erinomaisina litiumadsorbentteina suola-altaissa. Litiumioniseulojen adsorptiota on tutkittu melko vähän kierrätysakkujätteessä (Ma et al., 2017), minkä takia niiden tutkiminen olisi tärkeää ympäristön ja akkumetallien uusiokäytön kannalta. Man et al. (2017) tutkimuksessa litiumin erotus kierrätysakkujätteestä oli hyvinkin onnistunutta. Tutkimuksessa käytetty $\text{Li}_{1.45}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$:sta johdettu litiumioniseula upotettiin vuorokaudeksi emäksiseen (pH=9), litiumakun sisältävään liuokseen, jossa litiumin konsentraatio oli 81,43 mg/L. Litiumioniakku oli liuotettu emäksiseen NH_4^+ -ionin sisältävään liuokseen, koska silloin saadaan erotettua akusta alumiinifolio, sekä katodin aktiivinen materiaali, jossa litium sijaitsee (Ningtyas et al., 2021). Man et al. (2017) tutkimuksessa vertailuliuksina käytettiin LiOH-liuosta ja LiCl-NH₃-H₂O-NH₄Cl-puskuriliuosta, jotta nähtäisiin litiumadsorption tehokkuus kierrätysakkujätteessä. Kuvassa 6 on esitetty tutkimuksen tulokset.



Kuva 6. Litiumin adsorptio eri liuksissa LMO-tyyppisellä ioniseulalla (Muokaten Ma et al., 2017)

Kuvasta 6 nähdään, että akkujätteestä litiumia kerääntyi ioniseulaan 15 mg/g. Se on selvästi pienempi määrä verrattuna muista vertailuliuosista ja suola-altaista erotettuun litiumiin, mutta tulos on kuitenkin varteenotettava.

Vuotta myöhemmin Man et al. (2018) tutkimuksessa saatiin vastaavia tuloksia LMO-seulalla. Tulokset olivat hieman parempia kuin Man et al. (2017) aikaisemmassa tutkimuksessa, sillä kierrätysakkujätteestä adsorboitui litiumia ioniseulaan 17,8 mg/g. Vertailun vuoksi Pranolo et al. (2010) käyttivät tutkimuksessaan synteettistä liuosta, joka vastasi liuoskoostumukseltaan akkujätettä. Akkujäte sisältää moniarvoisempia ioneja kuin litium kuten esimerkiksi Fe^{3+} ja Al^{3+} , ja näiden vuoksi litiumin selektiivinen talteenotto ioninvaihtohartseilla on mahdotonta. Tutkimuksessa akkujäteliuoksen sisältämät moniarvoisemmat ionit erotettiin neste-nesteuutolla ja jäljelle jääneet litium ja nikkeli saatiin lopulta erotettua ioninvaihdolla. (Pranolo et al., 2010). Tästä voidaan päätellä, että epäorgaanisten ioniseulojen käyttö on selvästi paljon tehokkaampaa kuin neste-nesteuuton ja ioninvaihtohartsien yhdistäminen.

Ioniseulojen pinnoitusta erilaisilla oksideilla on tutkittu melko paljon, ja toimenpiteen on todettu parantavan seulan kestävyyttä. Lin et al. (2014) tutkimuksessa litiummangaanioksidista johdettu λ - MnO_2 -ioniseula pinnoitettiin CeO_2 :lla ja tutkittiin sen soveltuvuutta erottaa litiumia akkujäteliuksesta. Tutkimuksessa päästiin tuloksiin, joiden mukaan seula on erinomainen vaihtoehto litiumin erottamiseen akkujätteestä. Tutkimuksessa ei kuitenkaan raportoitu tuloksista sen tarkemmin.

Olemassa olevien tutkimusten, ja ioniseulojen suola-altaisiin soveltuvuuden perusteella on kuitenkin selvästi mahdollista erottaa litiumia kierrätysakkujätteestä. Tarvittaisiin myös lisää tutkimus- ja kehitystyötä ioniseulojen käytöstä litiumin erotusmateriaalina, jotta seuloja päästäisiin kaupallistamaan ioninvaihtohartsien tapaan.

3.4 Muita litiumin erotusmenetelmiä

Muita yleisiä litiumin erotusmenetelmiä ovat neste-nesteuutto, sähkökemialliset menetelmät ja haihdutus. Jos litiumin konsentraatio on tarkasteltavassa liuoksessa liian suuri, neste-nesteuutto ja sähkökemiat eivät ole hyviä erotusvaihtoehtoja litiumille. (Seip et al., 2021). Wiśniewskan et al. (2018) tutkimuksen mukaan erotustekniikoita voidaan yhdistää, mikä on litiumin kannalta erittäin tehokas erotustapa. Bunanin et al. (2017) tutkimuksessa yhdistettiin elektrodialyysi ja membraanierotus, ja huomattiin menetelmän toimivan hyvin.

Wesselborgin et al. (2021) tutkimuksessa lähestyttiin täysin uutta tapaa erottaa litium kierrätysakkujätteestä neste-nesteuutolla ottamalla litium talteen ennen nikkeliä ja kobolttia. Tutkimuksessa litiumin saannoksi saatiin lopulta noin 2,5 g/L 99,1 % puhtaudella.

4 Modifioitujen litiumadsorbenttien käyttö suola-altaissa

Tässä kappaleessa käsitellään sitä, kuinka ioniseulojen ja zeoliittien suorituskykyä voidaan parantaa, sekä tutkitaan niiden vaikutusta litiumin selektiivisyyteen.

4.1 Ioniseulojen modifiointi

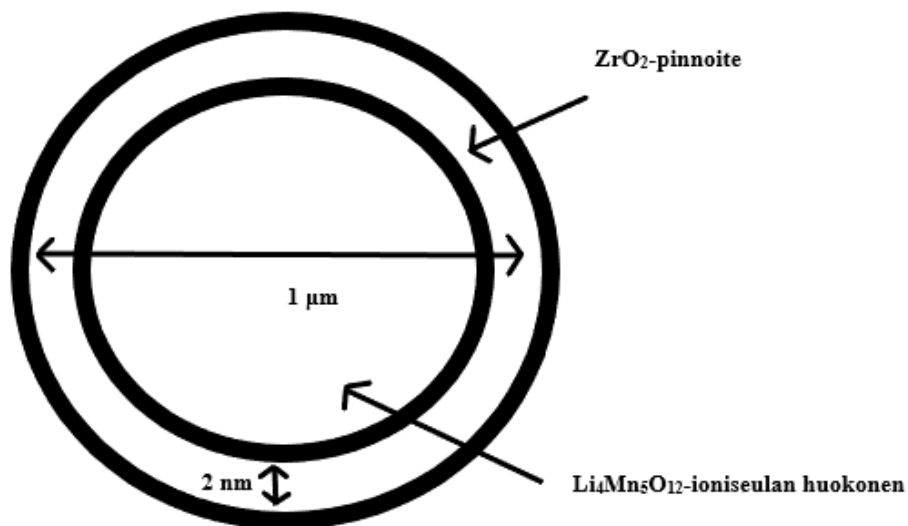
Ioniseulojen tehokkuutta pystytään parantamaan douppauksella ja pinnoituksella, ja nämä prosessit vaikuttavat halutun kationin selektiivisyyteen. Douppaus tarkoittaa sitä, että esimerkiksi LMO-tyyppisistä seuloista mangaani vaihdetaan sellaiseen ioniin, jolla on pienempi ionisäde. Näitä ioneja ovat muun muassa Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ja Al^{3+} , ja douppauksen ansiosta seula pystyy adsorboimaan enemmän litiumia. Seulan pinnoitus puolestaan parantaa sen kestävyyttä, sillä Zhangin et al. (2019) tutkimuksessa Al-doupatun seulan adsorptiokapasiteetti oli neljännen käyttökerran jälkeen parempi verrattuna siihen, mitä kapasiteetti olisi ollut ilman douppausta ensimmäisellä käyttökerralla. Seula voidaan pinnoittaa monenlaisilla oksideilla, kuten CeO_2 :lla tai ZrO_2 :lla, mutta tämä toimenpide alentaa adsorptiokapasiteettia, koska kyseiset oksidit eivät kykene litiumin ja vedyn väliseen ioninvaihtoon. (Wang et al., 2022). Pinnoitusprosessissa pitää olla myös tarkka – Lin et al. (2014) tutkimuksessa päällystettiin λ - MnO_2 -seula CeO_2 :lla eri pitoisuuksilla, ja huomattiin, että pinnoituskerroksen kasvaessa se muodostuu ioniseulan pinnalle liian tiheäksi ja estää litiumin kerääntymisen seulaan. Taulukossa 4 on esitetty kyseisen tutkimuksen päätuloksia ja Kuvassa 7 on esimerkki ZrO_2 -pinnoitetusta ioniseulahuokosesta.

Taulukko 4: λ - MnO_2 -seulan CeO_2 -päällysteen vaikutus litiumin adsorptioon (Muokaten Li et al., 2014)

CeO_2-päällysteen pitoisuus [p-%]	Li^+-adsorptio [mg/g]
0,0	17,5
0,5	26,4
1,0	~23,0

3,0	~14,0
5,0	~13,0
8,0	12,3

Taulukosta 4 nähdään, että 0,5 p-% pinnoitteella saavutetaan paras litiumkapasiteetti. Tiheimmällä pinnoituskerroksella litiumin adsorptio on jopa 30 % huonompi pinnoittamattomaan seulaan nähden ja pinnoitteen negatiivinen vaikutus alkaa jo 1 p-% kerroksen jälkeen.



Kuva 7. Poikkileikkaus LMO-seulan ZrO_2 :lla pinnoitetusta huokosesta (Muokaten Snyder, 2022)

Zhou et al. (2022) tutkimuksessa tarkasteltiin LTO-tyyppisen ioniseulan zirkonium-douppauksen vaikutusta litiumin adsorptiokapasiteettiin Kiinan Qaidam-suolajärvestä. Ioniseula valmistettiin yhdistämällä litiumkarbonaatti, titaanioksidi sekä kidevedellinen zirkoniumnitraatti ($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$) ja yhdisteet laitettiin kuulamylyyn. Tämän jälkeen jauhe hehkutettiin ja käsiteltiin HCl:llä. LTO-tyyppinen seula douppattiin neljällä eri

pitoisuudella – 5 p-%, 10 p-%, 15 p-% ja 20 p-%. (Zhou et al., 2022). Taulukossa 5 on esitelty tutkimuksen päätulokset.

Taulukko 5: LTO-tyyppisen seulan zirkonium-douppauksen vaikutus Li^+ -adsorptiokapasiteettiin (Muokaten Zhou et al., 2022)

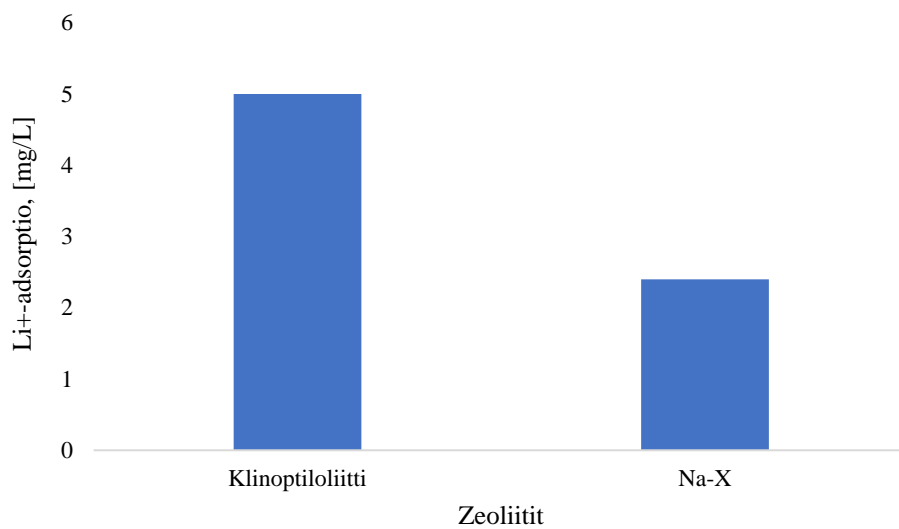
Zr-douppauksen pitoisuus [p-%]	Li^+ -adsorptio [mg/g]
0,0	56,3
5,0	93,2
10,0	~75,0
15,0	~70,0
20,0	~67,5

Taulukosta 5 nähdään, että LTO-seulan Zr-douppaus vaikuttaa enemmän litiumin adsorptiokykyyn, kuin Taulukossa 4 tarkasteltuun CeO_2 -pinnoituksen vaikutusta LMO-seulan adsorptiokykyyn. Taulukosta nähdään myös, että pelkästään LTO-ioniseulalla litiumin adsorptiokyky on jo suurempi kuin LMO-seulalla. 5,0 p-% Zr-douppauksella litiumia kerääntyi seulaan 93,2 mg/g ja adsorptiokyky heikkeni pitoisuuden kasvaessa.

4.2 Zeoliittien modifiointi

Vaikka zeoliiteilla on yksinään huono litiumin adsorptiokyky, niiden selektiivisyyttä voidaan parantaa ioniseulojen tapaisesti. Zeoliitteihin voidaan lisätä alumiinihydroksidia, jolloin ne ottavat litiumia tehokkaammin talteen. (Stringfellow & Dobson, 2021). Belovan (2017) tutkimuksessa tarkasteltiin zeoliittiin lisätyn alumiinihydroksidin vaikutusta litiumin selektiivisyyteen. Tutkimuksessa käytetty, Kamtsatkan niemimaalta saatu zeoliitti kasteltiin ensin alumiinikloridilla, jonka jälkeen se käsiteltiin ammoniakilla. Alumiinikloridin ja ammoniakkin välisestä reaktiosta syntyy alumiinihydroksidia, jolloin reaktiotuote saostuu zeoliitin huokosiin. Reaktion jälkeen zeoliitti huuhdeltiin vedellä ja kuivattiin. Tutkimuksessa zeoliitin adsorptiokapasiteetti oli hieman alle 40 mg/L. (Belova, 2017).

Orgaanisia aineita ja epäorgaanisia adsorbentteja voidaan myös hyödyntää yhdessä. Wiśniewskan et al. (2018) tutkimuksessa modifioitiin kahta zeoliittia, luonnollista klinoptiloliittia sekä syntetisoitua Na-X:aa. Tässä tutkimuksessa muokkaus tehtiin orgaanisella polymeerillä polyakryylihapolla, ja litium kerättiin zeoliiteilla maalämpöjärvestä. Parhaat tulokset litiumin adsorption suhteen saatiin, kun happo lisättiin zeoliitteihin kolmen tunnin jälkeen. Kuvassa 8 on esitetty tutkimuksen tulokset.



Kuva 8. Zeoliitteihin lisätyn hapon vaikutus litiumin adsorptioon (Muokaten Wiśniewska et al., 2018)

Kuvasta 8 nähdään, että maalämpöjärvestä klinoptiloliitilla Li⁺-ioneja adsorboitui 5 mg/L ja Na-X:lla vain 2,4 mg/L. Tämä voidaan selittää siten, että klinoptiloliitin huokokset ovat Na-X:an huokosia suurempia, joten klinoptiloliitilla on enemmän litiumadsorboitumispinta-alaa (Wiśniewska et al., 2018).

Zeoliittien selektiivisyyttä voidaan myös parantaa päällystämällä se esimerkiksi rautaoksidilla (Kragović et al., 2013), mutta siitä ei ole tietävästi tehty tutkimusta litiumin erotusprosessin tapauksessa. Tällä menetelmällä on onnistuttu erottamaan ainakin kadmiumia, kromia, kuparia, lyijyä ja sinkkiä (Nguyen et al., 2015). Tutkimuksesta päätellen rautaoksidilla voitaisiin päällystää litiumille jo valmiiksi selektiiviset zeoliitit klinoptiloliitti sekä Na-X, jolloin litiumin adsorptiokapasiteetti voisi nousta reilusti.

5 Johtopäätökset

Nykyajan digitalisoituvassa yhteiskunnassa digitaaliset sovellukset ja sähköautot yleistyvät, minkä vuoksi litiumin talteenotto-prosessien tehokkuuden merkitys kasvaa akkumetallien maailmanlaajuisen pulan vuoksi. Kandidaatintyössä tutkittiin epäorgaanisten adsorbenttien toimintaa sekä niiden soveltuvuutta litiumin erottamiseen suola-altaista ja adsorbenttien sovellutusta kierrätysakkujätteessä. Epäorgaaniset adsorbentit ovat tehokkaita vaihtoehtoja orgaanisille ioninvaihtohartseille silloin, kun halutaan hyviä tuloksia litiumin adsorptiossa sekä kustannustehokas ja ympäristöystävällinen erotusmenetelmä.

Erinomaisen litiumselektiivisyyden ja tehokkaan litiumin regeneroitumiskyvyn takia ioniseulat ovat yleisesti parempia erotusmateriaaleja kuin zeoliittimineraalit. Kaiken kaikkiaan ioniseulat suosivat enemmän litiumia kuin muita ioneja, kun taas zeoliitteja käyttäessä litiumin adsorptiotulokset ovat heikompia, koska litiumille selektiivisiä zeoliitteja löytyy melko huonosti. Työn perusteella LTO-pohjaisen ioniseulan douppaus zirkoniumilla on paras vaihtoehto, jos halutaan mahdollisimman hyvä litiumin adsorptiokapasiteetti, sillä litiumin adsorptioksi oli saatu lähes 100 mg/g. Työn tuloksista voidaan huomata, että epäorgaanisten adsorbenttien modifiointi on välttämätöntä, jos halutaan parantaa litiumin talteenottoa suola-altaista.

Tämän työn perusteella zeoliittien ja varsinkin niiden syntetisoinnin tutkimuksen lisääminen olisi erittäin tärkeää. Tulevaisuudessa huomio pitäisi myös kiinnittää litiumin selektiiviseen talteenottoon kierrätysakkujätteestä epäorgaanisilla adsorbenteilla. Tähän mennessä tutkimus on ollut melko vähäistä, mutta lupaaviin tuloksiin on silti päästy. Tämän aiheen tutkiminen olisi ympäristön kannalta todella tärkeää, jotta litiumakut voitaisiin kierrättää entistä tehokkaammin.

Epäorgaanisilla adsorbenteilla suola-altaista erotettu litium pitää hyödyntää litiumakkujen valmistusprosessissa, jotta akkujen saatavuuspulaan pystyttäisiin vaikuttamaan. Lisäksi litiumioniseulat pitäisi tulevaisuudessa myös kaupallistaa niiden monimutkaisen synteessin takia, jotta niiden adsorptiokykyä suola-altaista voitaisiin hyödyntää tehokkaammin.

Lähteet

- An JW, Kang DJ, Tran KT, Kim MJ, Lim T, Tran T. 2012. Recovery of lithium from Uyuni solar brine. *Hydrometallurgy* 117-118: 64-70.
- An L. 2019. *Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries Processing Methods and Environmental Impacts*. Cham: Springer International Publishing.
- Barbaro P, Liguori F. 2009. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle. *Chemical Reviews; Chem.Rev* 109(2): 515-529.
- Belova TP. 2017. Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters. *Journal of Volcanology and Seismology* 11(2): 136-142.
- Cejka J, van Bekkum H, Corma A, Schueth F. 2007. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Burlington: Elsevier Science.
- Chagnes A, Pospiech B. 2013. A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (1986); *J.Chem.Technol.Biotechnol* 88(7): 1191-1199.
- Chitrakar R, Makita Y, Ooi K, Sonoda A. 2014. Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Transactions : An International Journal of Inorganic Chemistry; Dalton Trans* 43(23): 8933-8939.
- Guida S, Potter C, Jefferson B, Soares A. 2020. Preparation and evaluation of zeolites for ammonium removal from municipal wastewater through ion exchange process. *Scientific Reports* 10(1).
- Heinonen, J. 2013. *Chromatographic Recovery of Chemicals from Acidic Biomass Hydrolysates*. : Lappeenranta University of Technology.
- Helfferich, F. 1995. *Ion Exchange. Equilibria*. New York: Dover Publications, Inc.
- Inglezakis VJ. 2005. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science; J Colloid Interface Sci* 281(1): 68-79.

Ismail AA, Mohamed RM, Ibrahim IA, Kini G, Koopman B. 2010. Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties. *Colloids and Surfaces.A, Physicochemical and Engineering Aspects* 366(1): 80-87.

Keliber. 2022a. Litiumhankkeen aikataulu. Viitattu 22.4.2022. Saatavissa <https://www.keliber.fi/meista/hankkeen-aikataulu/>

Keliber. 2022b. Litiumhankkeen edistymisen Q1 2022. Viitattu 22.4.2022. Saatavissa https://www.keliber.fi/site/assets/files/2678/keliber_litiumhankkeen_edistymisen_tammi-maaliskuu_2022-1.pdf

Kesler SE, Gruber PW, Medina PA, Keoleian GA, Everson MP, Wallington TJ. 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews* 48: 55-69.

Khosravi M, Murthy V, D R Mackinnon I. 2019. The Exchange Mechanism of Alkaline and Alkaline-Earth Ions in Zeolite N. *Molecules (Basel, Switzerland)*; *Molecules* 24(20): 3652.

Kragović M, Daković A, Marković M, Krstić J, Gatta GD, Rotiroti N. 2013. Characterization of lead sorption by the natural and Fe(III)-modified zeolite. *Applied Surface Science* 283: 764-774.

Larouche F, Tedjar F, Amouzegar K, Houlachi G, Bouchard P, Demopoulos GP, Zaghbi K. 2020. Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond. *Materials*; *Materials (Basel)* 13(3): 801.

Li L, Qu W, Liu F, Zhao T, Zhang X, Chen R, Wu F. 2014. Surface modification of spinel λ -MnO₂ and its lithium adsorption properties from spent lithium ion batteries. *Applied Surface Science* 315: 59-65.

Li Z, Li C, Liu X, Cao L, Li P, Wei R, Li X, Guo D, Huang K, Lai Z. 2021. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining. *Energy & Environmental Science* 14(5): 3152-3159.

Liu H, Ning S, Zhang S, Wang X, Chen L, Fujita T, Wei Y. 2022. Preparation of a mesoporous ion-exchange resin for efficient separation of palladium from simulated electroplating wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(1).

- Liu L, Zhang H, Zhang Y, Cao D, Zhao X. 2015. Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *Colloids and Surfaces.A, Physicochemical and Engineering Aspects* 468: 280-284.
- Luo J, Ye S, Li T, Sarnello E, Li H, Liu T. 2019. Distinctive Trend of Metal Binding Affinity via Hydration Shell Breakage in Nanoconfined Cavity. *Journal of Physical Chemistry.C; J.Phys.Chem.C* 123(23): 14825-14833.
- Ma L, Nie Z, Xi X, Zhao L, Chen B. 2017. Lithium ion-sieve: Characterization and Li^+ adsorption in ammonia buffer system. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(1): 995-1003.
- Ma L, Xi X, Wang K, Zhao L. 2018. Adsorption of Li by a lithium ion-sieve using a buffer system and application for the recovery of Li from a spent lithium-ion battery. *Research on Chemical Intermediates* 44(11): 6721-6739.
- Ma S, Jiang M, Tao P, Song C, Wu J, Wang J, Deng T, Shang W. 2018. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Progress in Natural Science: Materials International* 28(6): 653-666.
- Marthi R, Asgar H, Gadikota G, Smith YR. 2021. On the Structure and Lithium Adsorption Mechanism of Layered H_2TiO_3 . *ACS Applied Materials & Interfaces; ACS Appl.Mater.Interfaces* 13(7): 8361-8369.
- Ningtyas RP, Wirawan SK, Purnomo CW. 2021. Lithium purification from spent li-ion batteries leachate using ion exchange resin. *AIP Conference Proceedings* 2342(1): 070006.
- Orooji Y., Nezafat Z., Nasrollahzadeh M., Shafiei N., Afsari M., Pakzad K. and Razmjou A. 2022. Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies. *Desalination* 529.
- Talens Peiró L, Villalba Méndez G, Ayres RU. 2013. Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *Jom* (1989) 65(8): 986-996.
- Pranolo Y, Zhang W, Cheng CY. 2010. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system. *Hydrometallurgy* 102(1): 37-42.

- Raj T, Chandrasekhar K, Kumar AN, Sharma P, Pandey A, Jang M, Jeon B-, Varjani S, Kim S. 2022. Recycling of cathode material from spent lithium-ion batteries: Challenges and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials* 429.
- Samadiy M, Deng T. 2021. Lithium recovery from water resources by ion exchange and sorption method. *Journal of the Chemical Society of Paki-stan* 43(4): 406-416.
- Seip A, Safari S, Pickup DM, Chadwick AV, Ramos S, Velasco CA, Cerrato JM, Alessi DS. 2021. Lithium recovery from hydraulic fracturing flowback and produced water using a selective ion exchange sorbent. *Chemical Engineering Journal* 426.
- Shahbazi A, Gonzalez-Olmos R, Kopinke F, Zarabadi-Poor P ja Georgi A. 2014. Natural and synthetic zeolites in adsorption/oxidation processes to remove surfactant molecules from water. *Separation and Purification Technology* 127: 1-9.
- Snydacker, D. H., Hegde, V. I., Aykol, M., & Wolverton, C. 2018. Computational Discovery of Li–M–O Ion Exchange Materials for Lithium Extraction from Brines. *Chemistry of Materials*; Chem.Mater, 30(20), 6961-6968. 10.1021/acs.chemmater.7b03509
- Snydacker, D. H., Hegde, V. I., Aykol, M., & Wolverton, C. 2018. COMPOUNDS FOR LITHIUM EXTRACTION VIA ION EXCHANGE. US 2017/0217796 A1
- Snydacker, D. 2022. LITHIUM EXTRACTION WITH POROUS ION EXCHANGE BEADS. US 11,253,848 B2
- Stringfellow WT, Dobson PF. 2021. Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines. *Energies (Basel)* 14(20): 6805.
- Tian X, Bao S, Zhang Y. 2021. Selective adsorption mechanism of resin-activated carbon composite electrode for capacitive deionization. *Colloids and Surfaces.A, Physicochemical and Engineering Aspects* 610.
- Vikström H, Davidsson S, Höök M. 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy* 110(10): 252-266.
- Virolainen S, Wesselborg T, Kaukinen A, Sainio T. 2021. Removal of iron, aluminium, manganese and copper from leach solutions of lithium-ion battery waste using ion exchange.
- Wang S, Zhang M, Zhang Y, Zhang Y, Qiao S, Zheng S. 2019. High adsorption performance of the Mo-doped titanium oxide sieve for lithium ions. *Hydrometallurgy* 187: 30-37.

- Wang Y, An N, Wen L, Wang L, Jiang X, Hou F, Yin Y, Liang J. 2021. Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry* 55: 391-419.
- Wang Y, Yang X, Gao L, Wu Y, Chen Y. 2022. Towards high adsorption performance and cycling stability for spinel lithium ion-sieve $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ by coating Li_2ZrO_3 and doping Zr. *Colloids and Surfaces.A, Physicochemical and Engineering Aspects* 638.
- Wdowin M, Franus M, Panek R, Badura L, Franus W. 2014. The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(6): 1217-1223.
- Weitkamp J. 2000. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 131(1): 175-188.
- Weng D, Duan H, Hou Y, Huo J, Chen L, Zhang F, Wang J. 2020. Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review. *Progress in Natural Science: Materials International* 30(2): 139-152.
- Wesselborg T, Virolainen S, Sainio T. 2021. Recovery of lithium from leach solutions of battery waste using direct solvent extraction with TBP and $FeCl_3$. *Hydrometallurgy* 202: 105593.
- Wiśniewska M, Fijałkowska G, Ostolska I, Franus W, Nosal-Wiercińska A, Tomaszewska B, Goscińska J, Wójcik G. 2018. Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly(acrylic acid). *Journal of Cleaner Production* 195: 821-830.
- Won YS, You H, Lee M. 2016. Kinetics and equilibrium isotherm studies for the aqueous lithium recovery by various type ion exchange resins. *Korean Journal of Materials Research* 26(9): 498-503.
- Xiao J, Li J, Xu Z. 2020. Challenges to Future Development of Spent Lithium Ion Batteries Recovery from Environmental and Technological Perspectives. *Environmental Science & Technology; Environ.Sci.Technol* 54(1): 9-25.
- Xu N, Li S, Guo M, Qian Z, Li W, Liu Z. 2019. Synthesis of $H_4Mn_5O_{12}$ Nanotubes Lithium Ion Sieve and Its Adsorption Properties for Li^+ from Aqueous Solution. *ChemistrySelect (Weinheim)* 4(33): 9562-9569.
- Xu P, Hong J, Qian X, Xu Z, Xia H, Tao X, Xu Z, Ni Q. 2020. Materials for lithium recovery from salt lake brine. *Journal of Materials Science* 56(1): 16-63.

- Xu X, Chen Y, Wan P, Gasem K, Wang K, He T, Adidharma H, Fan M. 2016. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progress in Materials Science* 84: 276-313.
- Yang L, Fan Y, Gao YQ. 2011. Differences of Cations and Anions: Their Hydration, Surface Adsorption, and Impact on Water Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry.B; J.Phys.Chem.B* 115(43): 12456-12465.
- Yao Y, Zhu M, Zhao Z, Tong B, Fan Y, Hua Z. 2018. Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering; ACS Sustainable Chem.Eng* 6(11): 13611-13627.
- Zhang G, Zhang J, Zhou Y, Qi G, Wu Y, Hai C, Tang W. 2019. Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance. *Colloids and Surfaces.A, Physicochemical and Engineering Aspects* 583: 123950.
- Zhang, Q., Li, S., Sun, S., Yin, X., Yu, J. 2010. Lithium selective adsorption on low-dimensional titania nanoribbons. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 165-168. 10.1016/j.ces.2009.06.001
- Zhou S, Guo X, Yan X, Chen Y, Lang W. 2022. Zr-doped titanium lithium ion sieve and EP-granulated composite: Superb adsorption and recycling performance. *Particuology* 69: 100-110.